

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/13, D06P 3/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/22077 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Juli 1996 (25.07.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00062		(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Januar 1996 (09.01.96)		
(30) Prioritätsdaten: 195 01 303.4 18. Januar 1995 (18.01.95) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE)		
(72) Erfinder: MÖLLER, Hinrich; Haydnstrasse 27, D-40789 Monheim (DE). HÖFFKES, Horst; Carlo-Schmid-Strasse 113, D-40595 Düsseldorf (DE).		

(54) Title: ARYL KETONES FOR COLOURING KERATIN-CONTAINING FIBRES

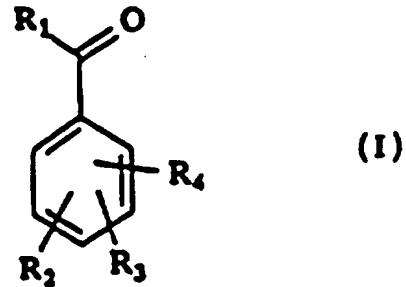
(54) Bezeichnung: ARYLKETONE ZUM FÄRBEN KERATINHALTIGER FASERN

(57) Abstract

The object of the invention is the use of aryl ketones of the formula (I) and for their ketals for colouring Keratin-containing fibres, especially human hair. In formula (I) R¹ is a C₁-C₄-alkyl group or an aryl group and R¹ may also be a C₁-C₄-alkylene group bonded with the aromatic radical of formula (I) or an isoelectronic, N, S or O-containing, possibly benzoannellised group and R², R³ and R⁴ are mutually independently hydrogens, halogen atoms, hydroxy groups, C₁-C₄-alkoxy groups, C₁-C₄-alkyl groups, C₂-C₄-hydroxyalkyl groups, amino-(C₁-C₄)-alkyl groups, C₁-C₄-alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl groups nitro, carboxy or sulfo groups or NR⁵R⁶ groups, in which R⁵ and R⁶ are C₁-C₄-alkyl groups or C₂-C₄-hydroxyalkyl groups, and together with the N atom can represent a 5, 6 or 7 member ring or the aromatic system represents an usnic acid radical.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Arylketonen der Formel (I), in der R¹ für eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe steht und R¹ auch eine mit dem aromatischen Rest der Formel (I) verbundene C₁-C₄-Alkylengruppe oder eine dazu isoelektronische N-, S- oder O-haltige, gegebenenfalls benzoannellierte, Gruppe sein kann, und R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoffe, Halogenatome, Hydroxygruppen, C₁-C₄-Alkoxygruppen, C₁-C₄-Alkylgruppen, C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppen, Amino-(C₁-C₄)-alkylgruppen, C₁-C₄-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkylgruppen, Nitro-, Carboxy- oder Sulfogruppen oder Gruppen NR⁵R⁶ stehen, worin R⁵ und R⁶ C₁-C₄-Alkylgruppen oder C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppen bedeuten und gemeinsam mit dem N-Atom auch einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring darstellen können oder das aromatische System einen Usninsäurerest darstellt sowie deren Ketale, zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
RJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Eestland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

"Arylketone zum Färben keratinhaltiger Fasern"

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von bestimmten Arylketonen zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z. B. H_2O_2 , was häufig Schädigungen der Faser zur Folge hat. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

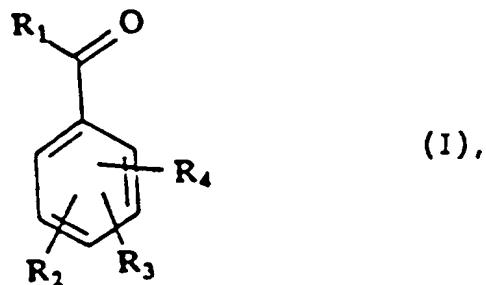
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich bestimmte Arylketone auch in Abwesenheit von oxidierenden Agentien hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen. Der Einsatz von oxidierenden Agentien soll dabei jedoch keineswegs prinzipiell ausgeschlossen werden.

...

Die Verwendung der unten näher beschriebenen Arylketone zum Färben von keratinhaltigen Fasern ist bislang nicht bekannt.

Als keratinhaltige Fasern kommen z.B. Wolle, Pelze, Felle und menschliche Haare in Betracht. Die unten näher bezeichneten Arylketone können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z.B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z.B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z.B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Arylketonen der Formel I



in der R¹ für eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe steht und R¹ auch eine mit dem aromatischen Rest der Formel I verbundene C₁-C₄-Alkylengruppe oder eine dazu isoelektronische N-, S- oder O-haltige, gegebenenfalls benzoannelierte, Gruppe sein kann, und R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoffe, Halogenatome, Hydroxygruppen, C₁-C₄-Alkoxygruppen, C₁-C₄-Alkylgruppen, C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppen, Amino-(C₁-C₄)-alkylgruppen, C₁-C₄-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkylgruppen, Nitro-, Carboxy- oder Sulfogruppen oder Gruppen NR⁵R⁶ stehen, worin R⁵ und R⁶ C₁-C₄-Alkylgruppen oder C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppen bedeuten und gemeinsam mit dem N-Atom auch einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring darstellen können oder das aromatische System

...

einen Usninsäurerest darstellt sowie deren Ketale, zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Als Beispiele für die erfindungsgemäß einzusetzenden Arylketone bzw. deren Ketale können genannt werden: Acetophenon, Propiophenon, 2-, 3-, 4-Hydroxyacetophenon, -propiophenon, -butyrophenon, 2,4-, 2,5-, 2,6-Dihydroxyacetophenon, 2,3,4-, 3,4,5-, 2,4,6-Trihydroxy-, 2,4,6-, 3,4,5-Trimethoxy-acetophenon, 3,4,5-Trimethoxy-acetophenon-diethylketal, 4-Hydroxy-3-methoxy-, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-, 4-Amino-, 4-Dimethylamino-, 4-Morpholino-, 4-Piperidino-, 4-Imidazolino-, 2-Hydroxy-5-brom-, 4-Hydroxy-3-nitroacetophenon, Acetophenon-2-, -4-carbonsäure, Benzophenon, 4-Hydroxy-, 2-Amino-, 4,4'-, 2,4-Dihydroxy-, 2,4,4'-, 2,3,4-Trihydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-1-, 1-Hydroxy-2-acetonaphthon, Chromon, Chromon-2-carbonsäure, Flavon, 3-Hydroxy-, 3,5,7-, 4',5,7-, 5,6,7-Trihydroxyflavon, Quercetin, Tannin, Rutin, Indanon, 9-Fluorenon, 3-Hydroxyfluorenon, Anthron, 1,8-Dihydroxyanthron.

Bevorzugte Verwendung finden Acetophenon, 2-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxyacetophenon, 2,4-Dihydroxyacetophenon, 2,5-Dihydroxyacetophenon, 2,6-Dihydroxyacetophenon, 2,4,6-Trihydroxyacetophenon, 2,3,4-Trihydroxyacetophenon und Quercetin sowie (+)-Usninsäure.

Diese Substanzen sind i.a. literaturbekannt oder im Chemikalienhandel erhältlich.

Die Arylketone der Formel I alleine färben Keratinfasern nur schwach. Brillante Färbungen im Orange-, Braun-, Rotbraun-, Blau-schwarz- und Schwarzbereich mit guten Echtheitseigenschaften (Lichtechtheit, Waschechtheit, Reibechtheit) werden erzielt, wenn die Arylketone der Formel I gemeinsam mit Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe, z.B. Anilinderivaten, mit einer Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Verbindung, z.B. primären heteroaroma-

...

tischen Aminen, oder einer aromatischen Hydroxyverbindung verwendet werden. Dies sind einerseits Verbindungen, die für sich alleine Haare ebenfalls nur schwach färben und erst gemeinsam mit den Arylketonen der Formel I brillante Färbungen ergeben. Andererseits sind darunter aber auch Verbindungen, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukte Verwendung finden und für sich allein zum Haarefärben geeignet sind; in Gegenwart der Arylketone der Formel I jedoch werden noch kräftigere, brillantere Nuancen mit noch besseren Echtheitseigenschaften erzielt.

Geeignete Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe sind z.B. primäre aromatische Amine wie N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-, N-(2-Methoxyethyl-), 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylen-diamin, 2-Chlor-p-phenylen-diamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, o-, m-, p-Phenylen-diamin, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -anisol, -phenethol, 2-Chlor-p-phenylen-diamin, 4-Methylamino-, 3-, 4-Dimethylamino-, 3,4-Methylenedioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-6-chlor-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 2-Methyl-5-amino-6-chlor-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-aminomethyl-phenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoësäure, -phenylessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoësäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoësäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoësäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Amino-isophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-tetrahydrochlorid, 2,4,5-Triaminophenol-trihydrochlorid, Pentaaminobenzol-pentahydrochlorid, Hexaaminobenzol-hexahydrochlorid, 2,4,6-Triaminoresorcin-trihydrochlorid, 4,5-Diaminobrenzcatechin-

...

sulfat, 4,6-Diaminopyrogallol-dihydrochlorid, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin-sulfat, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest wie 4,4'-Diaminostilben-dihydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, Na-Salz, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl-tetrahydrochlorid, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan-tetrahydrochlorid, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan-tetrahydrochlorid, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin-trihydrochlorid.

Geeignete stickstoffhaltige Heterocyclen sind z.B. 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 4,5,6-Triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Amino-benzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivate, z.B. 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin, sowie deren mit vorzugsweise anorganischen Säuren wie z. B. Salz- oder Schwefelsäure gebildeten Salze.

Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen sind z.B. 2-, 4-, 5-Methylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylenedioxyphenol,

...

2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoësäure, -phenylessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoësäure, -acetophenon, 2-, 4-Methyl-, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-, 2-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure.

Auch Aminosäuren oder aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebaute Oligopeptide sind geeignet. Als Aminosäuren kommen alle natürlich vorkommenden und synthetischen Aminosäuren in Frage, z.B. die durch Hydrolyse aus pflanzlichen oder tierischen Proteinen, z.B. Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein zugänglichen Aminosäuren. Dabei können sowohl sauer als auch alkalisch reagierende Aminosäuren eingesetzt werden. Geeignete Oligopeptide sind alle aus natürlich vorkommenden und synthetischen Aminosäuren aufgebauten Oligopeptide.

Die Oligopeptide können dabei natürlich vorkommende oder synthetische Oligopeptide, aber auch die in Polypeptid- oder Proteinhydrolysaten enthaltenen Oligopeptide sein, sofern sie über eine für die Anwendung in den erfindungsgemäßen Färbemitteln ausreichende Wasserlöslichkeit verfügen. Als Beispiele sind z.B. Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide zu nennen.

In allen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene Arylketone der Formel I gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere verschiedene Komponenten aus den Gruppen von Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe, von stickstoffhaltigen Heterocyclen, aromatischen Hydroxyverbindungen oder Aminosäuren gemeinsam verwendet werden.

...

Die Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Färbemittel in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z.B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Der wasserhaltige kosmetische Träger enthält üblicherweise Netz- und Emulgiermittel wie anionische, nichtionische oder ampholytische Tenside, z.B. Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, α -Olefinsulfonate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkylglycoside, Ethylenoxidanalagerungsprodukte an Fettalkohole, an Fettsäuren, an Alkylphenole, an Sorbitanfettsäureester, an Fettsäurepartialglyceride und Fettsäure-alkanolamide; Verdickungsmittel, z. B. Fettalkohole, Fettsäuren, Paraffinöle, Fettsäureester und andere Fettkomponenten in emulgierter Form; wasserlösliche polymere Verdickungsmittel wie natürliche Gummen, z. B. Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Guar-Gummi, Johanniskernmehl, Leinsamengummen und Pektin, biosynthetische Gummen, z.B. Xanthan-Gummi und Dextrane, synthetische Gummen, z. B. Agar-Agar und Algin, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, modifizierte Cellulosemoleküle, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide, z.B. Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon, haarpflegende Zusätze, wie z.B. wasserlösliche kationische Polymere, anionische Polymere, nichtionische Polymere, amphotere oder zwitterionische Polymere, Pantothensäure, Vitamine, Pflanzenextrakte oder Cholesterin, pH-Stellmittel, Komplexbildner und Parfumöle sowie Reduktionsmittel zur Stabilisierung der Inhaltsstoffe, z. B. Ascorbinsäure, schließlich

...

können auch Farbstoffe zum Einfärben der kosmetischen Zubereitungen enthalten sein.

Außerdem kann der Zusatz von Lösungsvermittlern wie Ethylen-, 1,3-Propylen-, 1,2-Propylen-, 1,2-Butylenglykol, Glycerin, Ethanol, tert. Butanol, 2-Propanol oder Phenethol in Mengen von 2 - 50 % nützlich sein.

Auch die Anwendung aus wasserfreien Trägern ist geeignet, wenn das zu färbende Substrat mit Wasser angefeuchtet ist. Als wasserfreie Träger eignen sich z.B. mit wasserfreien Emulgatoren kombinierte Öle wie Paraffinöle oder Silikonöle niedriger bis mittlerer Viskosität.

Die Arylketone der Formel I sowie die Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe, die Aminosäuren oder aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebaute Oligopeptide, die stickstoffhaltigen Heterocyclen bzw. die aromatischen Hydroxyverbindungen sind dabei in einer Menge von jeweils 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

Für das Färbeergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z.B. die Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Vale-riate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate des Kaliums, Na-triums, Lithiums, Magnesiums, Calciums, Strontiums, Bariums, Man-gans, Eisens, Kobalts, Kupfers, Zinks; bevorzugt sind Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zink-sulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlo-rid und -acetat, die im gegebenen Falle in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, bezogen auf 100 g des gesamten Fär-bemittels, enthalten sind.

...

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbezubereitungen liegt zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 9.

Zum Haarefärben werden die Färbemittel in Form des wasserhaltigen, - oder auch des wasserfreien - kosmetischen Trägers in einer Menge von 50 - 100 g auf das Haar aufgebracht, ca. 30 Minuten dort belassen und dann ausgespült oder mit einem handelsüblichen Haarshampoo ausgewaschen.

Die beiden reaktiven Komponenten können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es keine Rolle spielt, welche der beiden Komponenten zuerst aufgetragen wird; die Ammonium- oder Metallsalze können dabei der ersten oder zweiten Komponente zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Haare mit der Salzlösung ist möglich.

Die beiden reaktiven Komponenten können zusammen und getrennt entweder wasserfrei oder bereits in der fertigen Formulierung gelagert werden. Bei der getrennten Lagerung werden die reaktiven Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Die wasserfreie Lagerung kann entweder in Pulverform oder in wasserfreien Gelen oder Dispersionen erfolgen. Bei der Lagerung als Pulver wird dem Gemisch eine definierte Menge 50 - 80°C warmen Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt. Bei Verwendung eines wasserfreien Gels kann mit Wasser gemischt werden oder eine direkte Applikation auf dem feuchten Haar erfolgen.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

...

B e i s p i e l e

Herstellung einer Färbelösung:

Es wurde eine Aufschämmung von 10 mMol eines Arylketons der Formel I und 10 mMol eines Reaktants, 10 mMol Natriumacetat und einem Tropfen einer 20 %igen Fettalkylethersulfat-Lösung in 100 ml Wasser bereitet. Die Aufschämmung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert, der pH-Wert wurde anschließend auf 6 eingestellt.

In diese Färbelösung wurden bei 30°C 30 Minuten lang zu 90 % ergraute, nicht vorbehandelte Menschenhaare eingebracht. Die jeweiligen Färbetemperaturen, Färbedauern, Farbnuancen und Farbtiefen sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

- : keine oder eine sehr blasse Ausfärbung
- (+) : schwache Intensität
- + : mittlere Intensität
- + (+) : mittlere bis starke Intensität
- ++ : starke Intensität
- ++ (+) : starke bis sehr starke Intensität
- +++ : sehr starke Intensität

...

T a b e l l e 1

Ausfärbungen mit Acetophenon

Reaktant	Färbenuance	Farbtiefe
2,5-Diaminotoluol · H ₂ SO ₄	dunkelviolett	+++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin · H ₂ SO ₄	gelborange	++(+)
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaocatan · 4 HCl	schwarz	+++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxyoxypyridin · 2 HCl	braunschwarz	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol · H ₂ SO ₄	dunkelviolett	+++
2-Aminomethyl-4-aminophenol · 2 HCl	mittelbraun	+(+)
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin · H ₂ SO ₄	violettbraun	++(+)
4,4'-Diaminodiphenylamin · H ₂ SO ₄	blauschwarz	+++
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin · 2 HCl	schwarz	+++

T a b l e 2

Ausfärbungen mit 2'-Hydroxyacetophenon

Reaktant	Färbenuance	Farbtiefe
2,5-Diaminotoluol · H ₂ SO ₄	dunkelviolett	+++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin · H ₂ SO ₄	gelborange	++ (+)
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaocantan · 4 HCl	blauschwarz	+++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxyxypyridin · 2 HCl	braunschwarz	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol · H ₂ SO ₄	dunkelbraun/braunschwarz	++ (+)
2-Aminomethyl-4-aminophenol · 2 HCl	gelbbraun/braunschwarz	++
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin · H ₂ SO ₄	dunkelbraun/braunschwarz	++ (+)
4,4'-Diaminodiphenylamin · H ₂ SO ₄	blauschwarz	+++
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin · 2 HCl	grünschwarz	+++

T a b l e 1 1 e 3

Ausfärbungen mit 4'-Hydroxyacetophenon

Reaktant	Färbenuance	Farbtiefe
2,5-Diaminotoluol · H ₂ SO ₄	dunkel violett	+++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin · H ₂ SO ₄	gelborange	++ (+)
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan · 4 HCl	blauschwarz	+++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxyppyridin · 2 HCl	braunschwarz	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol · H ₂ SO ₄	dunkelbraun/braunschwarz	++ (+)
2-Aminomethyl-4-aminophenol · 2 HCl	gelbbraun/braunschwarz	++
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin · H ₂ SO ₄	dunkelbraun/braunschwarz	++ (+)
4,4'-Diaminodiphenylamin · H ₂ SO ₄	blauschwarz	+++
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin · 2 HCl	grün schwarz	+++

T a b e l l e 4

Ausfärbungen mit 2,4-Dihydroxyacetophenon

Reaktant	Färbenuance	Farbtiefe
2,5-Diaminotoluol · H ₂ SO ₄	dunkelbraun	++ (+)
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin · H ₂ SO ₄	mittelbraun	++ (+)
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan · 4 HCl	graublau	+++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxyoxypyridin · 2 HCl	dunkelbraun	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol · H ₂ SO ₄	graubraun	++
2-Aminomethyl-4-aminophenol · 2 HCl	gelbbraun	++ (+)
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin · H ₂ SO ₄	mittelbraun	++
4,4'-Diaminodiphenylamin · H ₂ SO ₄	schwarz	+++
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin · 2 HCl	schwarz	+++

Table 1.1.e 5

Ausfärbungen mit 2,6-Dihydroxyacetophenon

Reaktant	Färbnuance	Farbtiefe
2,5-Diaminotoluol · H ₂ SO ₄	olivbraun	+
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin · H ₂ SO ₄	graugrün	+
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan · 4 HCl	grau	++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxyppyridin · 2HCl	grün	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol · H ₂ SO ₄	grau	++
2-Aminomethyl-4-aminophenol · 2 HCl	mittelbraun	+(+)
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin · H ₂ SO ₄	mittelbraun	++
4,4'-Diaminodiphenylamin · H ₂ SO ₄	grün	++(+)
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin · 2 HCl	schwarz	+++

T a b e l l e 6

Ausfärbungen mit 2',4',6'-Trihydroxyacetophenon

Reaktant	Färbenuavance	Farbtiefe
2,5-Diaminotoluol · H ₂ SO ₄	dunkelviolettblau	+++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin · H ₂ SO ₄	orangerot	+++
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaocitan · 4 HCl	blauschwarz	+++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxyppyridin · 2 HCl	braunschwarz	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol · H ₂ SO ₄	dunkelgrau	++(+)
2-Aminomethyl-4-aminopheno1 · 2 HCl	hellbraun	+
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin · H ₂ SO ₄	braungrau	++
4,4'-Diaminodiphenylamin · H ₂ SO ₄	schwarz	+++
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin · 2 HCl	dunkelgrau	+++

T a b e l l e 7

Ausfärbungen mit 2,3,4-Trihydroxyacetophenon

Reaktant	Färbenuance	Farbtiefe
2,5-Diaminotoluol · H ₂ SO ₄	braunschwarz	++(+)
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin · H ₂ SO ₄	mittelbraun	++
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan · 4 HCl	blauschwarz	+++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxyxypyridin · 2 HCl	braunschwarz	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol · H ₂ SO ₄	dunkelolivgrün	+++
2-Aminomethyl-4-aminophenol · 2 HCl	gelbbraun	+ (+)
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin · H ₂ SO ₄	dunkelgrau	++(+)
4,4'-Diaminodiphenylamin · H ₂ SO ₄	grünschwarz	+++
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin · 2 HCl	violettschwarz	+++

T a b e l l e 8

Ausfärbungen mit Quercetin

Reaktant		Färbnuance	Farbtiefe
2,5-Diaminotoluol · H ₂ SO ₄		dunkelviolett	+++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin · H ₂ SO ₄		orange	++(+)
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan · 4 HCl		blauschwarz	+++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxyppyridin · 2 HCl		dunkelbraun	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol · H ₂ SO ₄		braunviolett	++
2-Aminomethyl-4-aminophenol · 2 HCl		gelbbraun	(+)
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin · H ₂ SO ₄		dunkelbraun	++(+)
4,4'-Diaminodiphenylamin · H ₂ SO ₄		blauschwarz	+++
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin · 2 HCl		schwarz	+++

T a b e l l e 9

Ausfarbungen mit 2,5-Dihydroxyacetophenon

Reaktant	Färbnuancce	Farbtiefe
2,5-Diaminotoluol · H ₂ SO ₄	braunviolett	++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin · H ₂ SO ₄	grau gelb	(+)
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaocatan · 4 HCl	grün grau	++ (+)
2-Methylamino-3-amino-6-methoxyoxypyridin · 2 HCl	braun grau	++ (+)
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol · H ₂ SO ₄	braun grau (gelb grau)	(+)
2-Aminomethyl-4-aminophenol · 2 HCl	hellbraun	+
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin · H ₂ SO ₄	hellbraun	+
4,4'-Diaminodiphenylamin · H ₂ SO ₄	grau grün	++ (+)
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin · 2 HCl	schwarz	+++

T a b e l l e 10

Ausfärbungen mit 4-(1-*imidazol-1-yl*)-acetophenon

Reaktant	Färbnuance	Farbtiefe
2,5-Diaminotoluol · H ₂ SO ₄	violettblau	++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin · H ₂ SO ₄	hellgelb	+
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan · 4 HCl	dunkelgrau	++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxyxypyridin · 2 HCl	dunkelbraun	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol · H ₂ SO ₄	mittelbraun	+ (+)
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin · H ₂ SO ₄	mittelbraun	+ (+)
4,4'-Diaminodiphenylamin · H ₂ SO ₄	dunkelgrün	++ (+)
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin · 2 HCl	braunschwarz	+++
2-Aminomethyl-3-amino-6-methoxyxypyridin · 2 HCl	gelbbraun	+

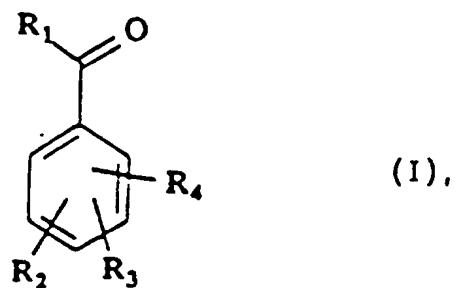
T a b e l l e 11

Ausfärbungen mit 2,4,5-Trihydroxybutyrophenen

Reaktant	Färbnuance	Farbtiefe
2,5-Diaminotoluol · H ₂ SO ₄	mittelbraun	+(+)
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin · H ₂ SO ₄	braunorange	+(+)
2-Methylamino-3-amino-6-methyloxypyridin · 2 HCl	dunkelbraun	+++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol · H ₂ SO ₄	olivgrau	+(+)
2-Aminomethyl-4-aminophenol · 2 HCl	hellbraun	+
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin · H ₂ SO ₄	mittelbraun	++
4,4'-Diaminodiphenylamin · H ₂ SO ₄	graubraun	+(+)
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin · 2 HCl	grün schwarz	++(+)

Patentansprüche

1. Verwendung von Arylketonen der Formel I



in der R¹ für eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe steht und R¹ auch eine mit dem aromatischen Rest der Formel I verbundene C₁-C₄-Alkylidengruppe oder eine dazu isoelektronische N-, S- oder O-haltige, gegebenenfalls benzoannellierte Gruppe sein kann, und R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoffe, Halogenatome, Hydroxygruppen, C₁-C₄-Alkoxygruppen, C₁-C₄-Alkylgruppen, C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppen, Amino-(C₁-C₄)-alkylgruppen, C₁-C₄-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkylgruppen, Nitro-, Carboxy- oder Sulfo- gruppen oder Gruppen NR⁵R⁶ stehen, worin R⁵ und R⁶ C₁-C₄-Alkylgruppen oder C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppen bedeuten und gemeinsam mit dem N-Atom auch einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring darstellen können oder das aromatische System einen Usninsäurerest darstellt sowie deren Ketale, zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

...

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Arylketon der Formel I ausgewählt ist aus Acetophenon, 2-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxyacetophenon, 2,4-Dihydroxyacetophenon, 2,5-Dihydroxyacetophenon, 2,6-Dihydroxyacetophenon, 2,4,6-Trihydroxyacetophenon, 2,3,4-Trihydroxyacetophenon, Quercetin und (+)-Usninsäure.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/13 D06P3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K D06P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,93 09758 (HENKEL) 27 May 1993 see the whole document ---	1,2
X	FR,A,2 543 434 (ALBAN MULLER INTERNATIONAL) 5 October 1984 see page 5, line 10 - line 34; claims 1,4 ---	1,2
X	DATABASE WPI Week 9027 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-206310 XP002003555 & JP,A,02 138 114 (KASHIWA KAGAKU KK) see abstract ---	1,2
X	EP,A,0 335 403 (SANSHO SEIYAKU) 4 October 1989 see the whole document ---	1
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

2

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

24 May 1996

06.06.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, J.P.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 96/00062

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 498 707 (L'OREAL) 12 August 1992 see the whole document ---	1,2
X	DE,A,14 92 195 (THERACHEMIE) 4 December 1969 see the whole document ---	1,2
X	DE,A,14 92 196 (THERACHEMIE) 4 December 1969 see the whole document ---	1,2
X	FR,A,2 400 359 (L'OREAL) 16 March 1979 see the whole document ---	1,2
X	DE,A,27 17 041 (HENKEL) 26 October 1978 see the whole document -----	1,2

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9309758	27-05-93	DE-A- 4137954 AT-T- 125691 DE-D- 59203133 EP-A- 0613365 ES-T- 2075720		19-05-93 15-08-95 07-09-95 07-09-94 01-10-95
FR-A-2543434	05-10-84	EP-A- 0124393 JP-A- 59184117		07-11-84 19-10-84
EP-A-335403	04-10-89	JP-A- 1249713 US-A- 4981485		05-10-89 01-01-91
EP-A-498707	12-08-92	FR-A- 2672211 AT-T- 125690 CA-A- 2060619 DE-D- 69203740 DE-T- 69203740 ES-T- 2075637 JP-A- 5058860 US-A- 5275626		07-08-92 15-08-95 05-08-92 07-09-95 18-01-96 01-10-95 09-03-93 04-01-94
DE-A-1492195	04-12-69	US-A- 3464778		02-09-69
DE-A-1492196	04-12-69	US-A- 3482923		09-12-69
FR-A-2400359	16-03-79	LU-A- 77995 BE-A- 869839 CA-A- 1109798 CH-A- 635745 DE-A- 2836300 GB-A,B 2003511 JP-C- 1456265 JP-A- 54070441 JP-B- 63003843 US-A- 4185958		23-05-79 19-02-79 29-09-81 29-04-83 01-03-79 14-03-79 09-09-88 06-06-79 26-01-88 29-01-80
DE-A-2717041	26-10-78	NONE		

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/13 D06P3/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A61K D06P

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,93 09758 (HENKEL) 27.Mai 1993 siehe das ganze Dokument ---	1,2
X	FR,A,2 543 434 (ALBAN MULLER INTERNATIONAL) 5.Oktober 1984 siehe Seite 5, Zeile 10 - Zeile 34; Ansprüche 1,4 ---	1,2
X	DATABASE WPI Week 9027 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-206310 XP002003555 & JP,A,02 138 114 (KASHIWA KAGAKU KK) siehe Zusammenfassung --- -/-	1,2

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- * A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- * L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- * T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- * X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- * Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- * & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 24.Mai 1996	Ablaufdatum des internationalen Recherchenberichts 06.06.96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Fischer, J.P.

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 335 403 (SANSO SEIYAKU) 4.Okttober 1989 siehe das ganze Dokument ---	1
X	EP,A,0 498 707 (L'OREAL) 12.August 1992 siehe das ganze Dokument ---	1,2
X	DE,A,14 92 195 (THERACHEMIE) 4.Dezember 1969 siehe das ganze Dokument ---	1,2
X	DE,A,14 92 196 (THERACHEMIE) 4.Dezember 1969 siehe das ganze Dokument ---	1,2
X	FR,A,2 400 359 (L'OREAL) 16.März 1979 siehe das ganze Dokument ---	1,2
X	DE,A,27 17 041 (HENKEL) 26.Okttober 1978 siehe das ganze Dokument -----	1,2

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9309758	27-05-93	DE-A- 4137954 AT-T- 125691 DE-D- 59203133 EP-A- 0613365 ES-T- 2075720		19-05-93 15-08-95 07-09-95 07-09-94 01-10-95
FR-A-2543434	05-10-84	EP-A- 0124393 JP-A- 59184117		07-11-84 19-10-84
EP-A-335403	04-10-89	JP-A- 1249713 US-A- 4981485		05-10-89 01-01-91
EP-A-498707	12-08-92	FR-A- 2672211 AT-T- 125690 CA-A- 2060619 DE-D- 69203740 DE-T- 69203740 ES-T- 2075637 JP-A- 5058860 US-A- 5275626		07-08-92 15-08-95 05-08-92 07-09-95 18-01-96 01-10-95 09-03-93 04-01-94
DE-A-1492195	04-12-69	US-A- 3464778		02-09-69
DE-A-1492196	04-12-69	US-A- 3482923		09-12-69
FR-A-2400359	16-03-79	LU-A- 77995 BE-A- 869839 CA-A- 1109798 CH-A- 635745 DE-A- 2836300 GB-A,B 2003511 JP-C- 1456265 JP-A- 54070441 JP-B- 63003843 US-A- 4185958		23-05-79 19-02-79 29-09-81 29-04-83 01-03-79 14-03-79 09-09-88 06-06-79 26-01-88 29-01-80
DE-A-2717041	26-10-78	KEINE		